



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.613.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10606

Изучение сорбционных свойств модифицированных МУНТ к парам органических соединений

Петр Алексеевич Карлов^{1✉}, Татьяна Анатольевна Кучменко¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, petrkarloff@yandex.ru[✉]

Аннотация. Изучены особенности сорбции паров индивидуальных летучих соединений на фазах многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) серии «Таунит». Особенность исследования заключается в применении сорбционных фаз МУНТ, различающихся по диаметру $d=5-50$ нм, а также по наличию функциональных групп: карбоксильных ($-COOH$), амидных ($-CONH_2$), олеофильных ($-OCR$). Сорбаты взвешивались в режиме реального времени пьезовесами с чувствительностью 10-12 г. Изучение сорбции проводили в условиях фронтального поступления паров сорбтивов в открытую ячейку детектирования прибора. В качестве объектов исследования были выбраны вещества, относящиеся к различным классам органических соединений. Представлены расчеты изотерм сорбции молекул, позволяющие качественно определить их в смеси, а также оценить изменение их концентрации. Для одного и того же сорбтива форма изотермы сорбции на фазах различных МУНТ меняется от линейной до S-образной. Доказано, что в зависимости от природы МУНТ зависит чувствительность сенсоров к определенным классам веществ. По результатам корреляционного анализа установлено, что связь между качественными точечными параметрами сорбции (A_{ij}) и отношениями термодинамических коэффициентов Генри (G_{ij}) для исследуемых веществ прямая, надежная и практически для всех параметров количественная. Это подтверждает правильность ранее предложенных параметров для идентификации веществ по единичным откликам сенсоров в массиве. Установлено, что сочетание выбранных сорбентов высоко селективно выделяет пары воды, метиламина, бензола, этановой кислоты, но не различает этанол и ацетон, а также гомологи соединений. Доказана возможность проведения количественного определения веществ из смесей, состоящих из двух компонентов различной природы. Пьезосенсоры массчувствительного типа с фазами МУНТ серии «Таунит» рекомендованы в качестве измерительных элементов газоанализаторов с методологией «электронный нос». Такие сенсоры характеризуются долгим сроком службы (2-3 года или около 10000 измерений), стабильностью базовой линии и быстрым восстановлением для возможности проведения следующего измерения (10 мин).

Ключевые слова: сенсоры, электронный нос, МУНТ, Таунит, адсорбция, качественный, количественный анализ.

Для цитирования: Карлов П.А., Кучменко Т.А. Изучение сорбционных свойств модифицированных МУНТ к парам органических соединений // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 512-522. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10606>

Original article

Studying the sorption properties of modified MWCNT for organic compound vapours

Petr A. Karlov^{1✉}, Tatyana A. Kuchmenko¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, petrkarloff@yandex.ru[✉]

Abstract. The study focused on the sorption properties of vapours of individual volatile compounds on phases of Taunite multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). A specific feature of our study was that we used sorption phases of MWCNT of different diameter ($d=5-50$ nm) and with different functional groups: carboxylic



(–COOH), amide (–CONH₂), and oleophilic (–OCR). Sorbates were weighed in real time using piezoelectric balances with a sensitivity of up to 10–12 g. Sorption properties were studied under conditions of frontal inlet of the sorbent vapours into the open detection cell of the device. The objects of our study were substances of various classes of organic compounds. The article presents calculations of the sorption isotherms of molecules, which can be used to determine their quantity in the mixture and assess changes in their concentrations. The sorption isotherms for the same sorbent on phases of different MWCNT vary from linear to S-shaped. The study confirmed that the nature of MWCNT determines the sensitivity of sensors to certain classes of substances. According to the results of a correlation analysis, there is a direct and very reliable relationship between the qualitative identification parameters (A_{ij}) and Henry's thermodynamic coefficient ratios (G_{ij}) for the studied substances. The relationship is quantitative for almost all the parameters. This confirms the validity of the previously proposed parameters for identifying substances by single sensor responses in an array. The study determined that the combination of the used sorbents is highly selective to vapours of water, methylamine, benzene, and ethanoic acid, but does not distinguish ethanol and acetone, as well as homologues of compounds. The study also demonstrated the possibility of quantitative determination of substances in mixtures containing two components of different natures. Piezosensors of mass-sensitive type with Taunite MWCNT phases are recommended as measuring elements for gas analysers based on the "electronic nose" methodology. Such sensors are characterised by long service life (2–3 years or 10000 measurements), stability of the reference line and short restoration time between the measurements (10 min).

Keywords: sensors, electronic nose, MCNT, taunite, adsorption, qualitative analysis, quantitative analysis.

For citation: Karlov P.A., Kuchmenko T.A. Studying the sorption properties of modified MWCNT for organic compound vapours. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(4): 512–522. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10606>

Введение

В настоящее время в условиях активно развивающихся отраслей химической, пищевой, транспортной промышленности, разработан разнообразный парк измерительных устройств для экологического мониторинга воздушной среды: газоанализаторы одноканального и многоканального типа, анализаторы газов с применением последних достижений в области искусственного интеллекта, портативные хроматографы и спектрофотометры. Главными недостатками традиционных газоаналитических систем являются: невозможность комплексного анализа смеси газов, громоздкое оборудование, а также необходимость дополнительной стадии предконцентрирования для анализа в области низких концентраций аналитов [1].

Актуальная задача аналитической химии – разработка тест-систем, которые позволяют получить максимальное представление об объекте исследования в кратчайшие сроки. В анализе многокомпонентных смесей летучих веществ особую популярность получили измерительные комплексы, основанные на применении селективных или масс-чувствитель-

ных газовых сенсоров (системы «электронный нос»). В таких средствах измерения преобразователями являются пьезокварцевые резонаторы ОАВ-типа (ПКР) с высокой базовой частотой колебаний кварца (не менее 10 МГц). Во время сорбции газовой фазы анализируемого вещества на полимерном, вязком, твердом модификаторе, нанесенном на электроды ПКР, изменяется масса и, как следствие, частота колебаний кварцевой пластины. Для создания эффективных газовых сенсоров с уникальными свойствами подбирают сорбционное покрытие, обеспечивающие высокую чувствительность и селективность микровзвешивания определенного класса соединений или индивидуальных веществ. Кроме того, не меньшую важность имеют такие характеристики как: срок службы, отсутствие чувствительности к мешающим компонентам газовых смесей, стабильность базовой линии, простота проверки точности измерений, экспрессное восстановление системы после проведения измерения [2–5].

Теоретическая часть

Перспективным решением в направлении совершенства тестовых систем,

функционирующих с необходимой точностью и надежностью, является применение наноразмерных покрытий, характеризующихся развитой и инертной удельной поверхностью.

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются эффективными адсорбентами различных частиц, что, с учетом их электропроводности, делает возможным их применение в качестве модификаторов ПКР в системах «электронный нос» [6, 7].

В исследованиях чаще всего применяются МУНТ, не отсортированные по размеру и форме частиц, а с измененными свойствами – карбоксилированные нанотрубки (МУНТ_{COOH}). Варьирование эксплуатационных свойств сенсоров осуществлялось путем нанесения различной массы фазы МУНТ на электроды ПКР [8, 9]. МУНТ серии «Таунит» (НаноТех-Центр, Россия) являются современными наноматериалами с высокой степенью очистки. Получают «Таунит» каталитическим пиролизом углеводородов, при этом образуются твердые углеродные наномасштабные нитевидные соединения цилиндрической формы с внутренним каналом. Преимуществом этой серии является направленное изменение сорбционных свойств фаз за счет варьирования природы привитых групп и размера нанотрубок.

Цель работы – изучить сорбционные свойства микрофаз на основе МУНТ серии «Таунит» по отношению к парам летучих органических соединений разных

классов, оценить эффективность их применения для разработки селективных покрытий газовых сенсоров при анализе сложных смесей.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на многоканальных нановесах «MCNanoW-PQ» (Сенсорика – Новые Технологии, Россия) с 8-ью рабочими каналами. Они оснащены ячейкой из полистирола объемом 90.0 см³ с крышкой и патрубками для ввода паров как индивидуальных соединений, так и их смесей в разных режимах – фронтальном, инжекторном.

При изготовлении пьезосенсоров применяли ПКР с базовой частотой колебания 12 МГц. В качестве модификаторов электродов были выбраны семь видов МУНТ серии «Таунит». Физические и химические характеристики сорбентов представлены в таблице 1.

Для нанесения покрытий брали навеску 0.010 г каждого вида МУНТ, приливали 5.0 см³ толуола. Смесь в ультразвуковой ванне диспергировали. Приготовленную суспензию наносили на поверхность обезжиренного ПКР методом намакивания, высушивали до полного испарения жидкой фазы. В отличие от полимеров, покрывающих тонким слоем поверхность электрода, МУНТ создают активные центры на поверхности электрода, проникая в его микропоры и микротрещины.

Массу фазы, нанесенной на электроды ПКР ($m_{\text{фазы}}$, мкг), рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [13]:

Таблица 1. Физические и химические характеристики МУНТ серии «Таунит»

Table 1. Physical and chemical properties of Taunite MWCNT

№ сорбента	Наименование сорбента	Диаметр МУНТ d, нм	Функциональная группа
1	МУНТнеобр	5-50	–
2	МУНТmax	20-50	–
3	МУНТmid	10-30	–
4	МУНТmin	5-15	–
5	МУНТОCR	10-30	–OCR
6	МУНТCOONH ₂	10-30	–COONH ₂
7	МУНТCOOH	10-30	–COOH

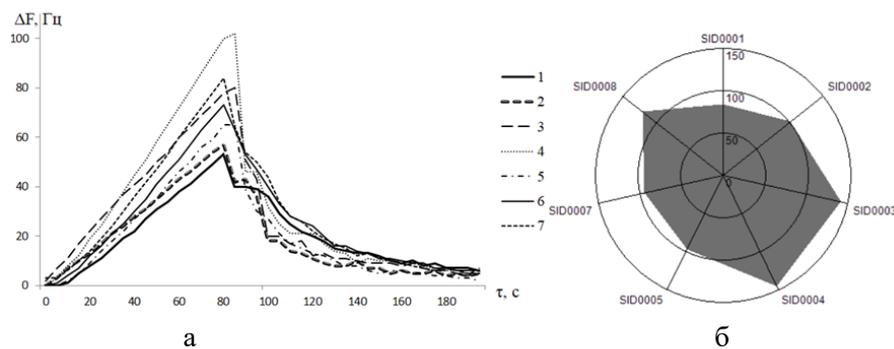


Рис. 1. Регистрируемая информация массива пьезосенсоров в парах веществ (на примере этанола): хроночастотограммы (а):

1 – МУНТ_{необр}, 2 – МУНТ_{max}, 3 – МУНТ_{mid}, 4 – МУНТ_{min}, 5 – МУНТ_{OCR}, 6 – МУНТ_{COONH₂}, 7 – МУНТ_{COOH}. «Визуальный отпечаток» максимальных сигналов сенсоров (б), SID001-008 – порядковые номера гнезд, куда устанавливаются резонаторы с фазой МУНТ различного типа (табл. 1).

Fig. 1. Registered information from the array of piezosensors in vapours of various substances (namely ethanol): time-frequency diagrams (a), “Visual footprints” of maximum piezosensor signals (b)

$$m_{\text{фазы}} = \frac{\Delta F_{\text{фазы}} \cdot S}{K_f \cdot F_0^2},$$

где $\Delta F_{\text{фазы}}$ – изменение частоты колебаний кварцевой пластины резонатора при нанесении сорбента после удаления не связанного растворителя, Гц, S – площадь серебряного электрода ПКР, $K_f = 2.26$ – градуировочная константа, F_0 – базовая частота колебания ПКР, МГц.

Масса фазы МУНТ на разных сенсорах составила 2.9-3.1 мкг. Сенсоры с нанесенными фазами расположили в массиве нановесов в порядке, указанном в табл. 1.

В качестве источника паров сорбтивов применяли препараты индивидуальных веществ, квалификации «чда» (Реахим, Россия), относящихся к различным классам соединений: этанол, ацетон, бензол, метиламин, этановая кислота, вода (бидистиллят). Сорбцию паров проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Общая схема измерения массы сорбата легколетучих соединений на фазах различных МУНТ заключалась в следующем: пробу индивидуального вещества объемом 0.10 см^3 помещали в пробоотборник, который присоединяли к ячейке прибора и выдерживали 20-80 с, в течение которых вследствие естественной диффузии легколетучие соединения испарялись в околосенсорное

пространство и сорбировались на поверхности модифицированных ПКР. За счет изменения времени нагрузки массива сенсоров варьировали концентрацию паров веществ в ячейке детектирования. Далее пробоотборник отделяли от ячейки, и сорбаты с парами веществ в ячейке детектирования диффундировали в окружающую среду и происходила полная десорбция с сорбентов. Время полного восстановления системы (стабилизации базовой линии) до возможности следующего измерения составила максимально 10 мин [14].

Аналитическая информация многоканальных нановесов на основе пьезосенсоров при нагрузке и десорбции представлена в виде хроночастотограмм (рис. 1-а); «визуальных отпечатков» максимальных сигналов пьезосенсоров ΔF_{max} , Гц (рис. 1-б).

Аналитический сигнал ПКР с МУНТ – максимальное изменение частоты колебаний пьезосенсора за время нагрузки (ΔF_{max} , Гц), который характеризует эффективность сорбции компонентов анализируемых систем на фазах сорбентов. По модели Зауэрбрея этот параметр прямо пропорционален массе сорбированных молекул на электродах пьезосенсора в любой момент времени экспери-

мента [8]. Для расчетов и построений типичных «визуальных отпечатков» сигналов сенсоров при нагрузке применяли статистически надежные средние значения откликов сенсоров ($n=3$, $P=0.95$).

Обсуждение результатов

В ходе изучения сорбции паров различных классов соединений получили хроночастотограммы, по которым строили изотермы сорбции каждого анализируемого вещества на выбранных модификаторах ПКР под номерами 1-7 (рис. 1).

Для одного и того же сорбтива форма изотермы сорбции на фазах различных МУНТ меняется от линейной до S-образной. Это значит, что невозможно описать кривые одной теорией. Линейные участки изотерм могут быть описаны функцией Генри. Коэффициенты Генри (K_T) приведены в табл. 2. Общая чувствительность выбранного массива сенсоров к парам летучих соединений увеличивается в ряду метиламин – ацетон – этанол, этановая кислота – бензол, вода. Для каждого сорбтива построили типичные «визуальные отпечатки» сигналов сенсоров

для паров в области линейности изотерм сорбции (рис. 2).

Установлено, что наибольшую чувствительность к парам воды проявляется у сорбента МУНТ_{min} (мелкодисперсные) и МУНТ_{max} (крупнодисперсные). Фазы МУНТ_{max} и МУНТ_{OCR} высокочувствительны к парам этанола, ацетона и этановой кислоты, а МУНТ_{OCR} и МУНТ_{COOH} к парам толуола. Из этого следует, что вода и арены детектируются выбранным массивом сенсоров по первичным результатам измерений высоко избирательно.

Для идентификации соединений в пробах при анализе их методом пьезокварцевого микровзвешивания используют качественные параметры сорбции A_{ij} , которые рассматривают как отношения максимальных сигналов отдельных сенсоров $\Delta F_i/\Delta F_j$, где i, j – различные фазы на ПКР. Для того чтобы эти параметры были достоверными, они должны быть тождественно кратны отношению констант Генри $G_{ij}=K_{Ti}/K_{Tj}$, характеризующих чувствительность микровзвешивания для разных сенсоров [15].

Таблица 2. Коэффициент Генри (K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$) с диапазоном концентраций линейности ($c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$) для изотерм сорбции молекул на фазах различных МУНТ

Table 2. Henry's coefficient (K^H , $\text{дм}^3/\text{г}$) with a linear range of concentrations ($c_{\text{лин}}$, $\text{mol}/\text{м}^3$) for sorption isotherms of molecules on phases of MWCNT

Фаза	Ацетон		Бензол		Метиламин	
	K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$	$c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$	K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$	$c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$	K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$	$c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$
1	1.1	0.16-0.40	7.6	0.05-0.20	0.18	0.0-9.3
2	1.3	0.16-0.40	6.5	0.05-0.20	0.11	0.0-4.4
3	1.1	0.16-0.56	5.6	0.05-0.20	0.13	0.0-9.3
4	0.80	0.16-0.40	5.2	0.05-0.20	0.18	2.2-9.3
5	1.4	0.16-0.40	9.3	0.05-0.20	0.16	0.0-9.3
6	0.93	0.16-0.40	6.8	0.05-0.20	0.18	0.0-9.3
7	1.1	0.16-0.40	8.7	0.05-0.20	0.12	0.0-9.3
Фаза	Этанол		Этановая кислота		Вода	
	K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$	$c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$	K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$	$c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$	K_T , $\text{дм}^3/\text{г}$	$c_{\text{лин}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$
1	3.4	0.00-0.15	4.4	0.07-0.26	6.6	0.02-0.09
2	3.8	0.00-0.15	5.0	0.07-0.26	9.7	0.02-0.07
3	2.8	0.00-0.15	3.4	0.07-0.26	6.9	0.02-0.09
4	2.4	0.00-0.15	3.8	0.07-0.26	11.7	0.02-0.09
5	4.0	0.00-0.15	5.2	0.07-0.26	5.5	0.02-0.09
6	2.9	0.00-0.15	3.9	0.07-0.26	5.1	0.02-0.09
7	3.0	0.00-0.15	3.4	0.07-0.26	5.0	0.02-0.09

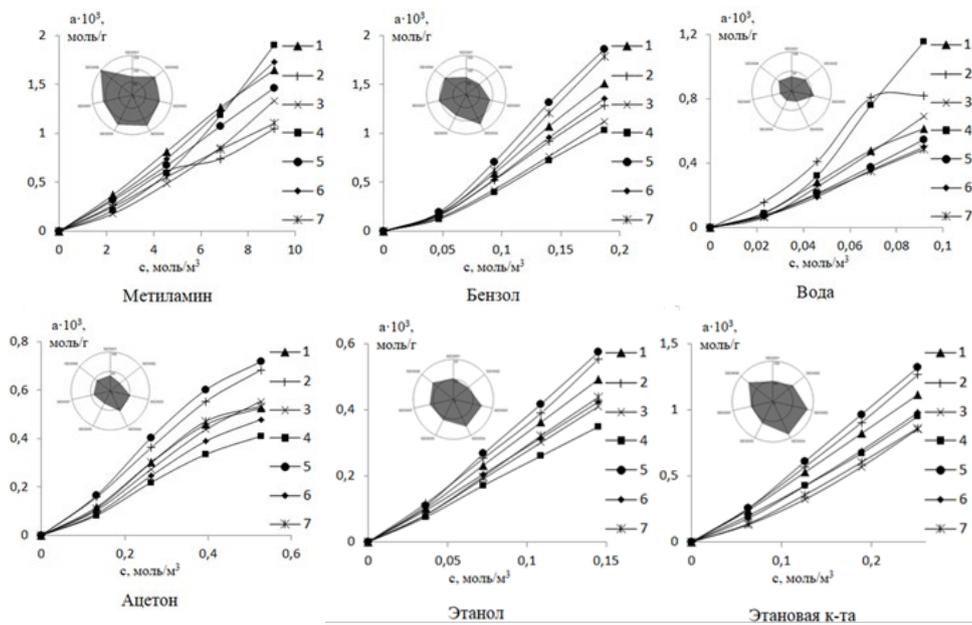


Рис. 2. Изотермы сорбции паров выбранных веществ на фазах различных МУНТ и «визуальный отпечаток» сигналов сенсоров в линейной области изотерм:

1 – МУНТ_{необр}, 2 – МУНТ_{max}, 3 – МУНТ_{mid}, 4 – МУНТ_{min}, 5 – МУНТ_{OCR},
 6 – МУНТ_{COONH₂}, 7 – МУНТ_{COOH}

Figure 2. Sorption isotherms of vapours of selected substances on phases of various MWCNT and the “visual footprint” of the sensor signals in the linear region of the isotherms.

Для каждого исследуемого вещества рассчитан 21 возможный параметр A_{ij} и по аналогии G_{ij} . Провели корреляционный анализ между наборами этих показателей и выбрали шесть высоконадежных и наиболее информативных (табл. 3).

По результатам корреляционного анализа установлено, что связь между A_{ij} и G_{ij} для исследуемых веществ прямая, надежная и количественная. Коэффициент Генри зависит от природы адсорбата и адсорбента и имеет тесную связь с параметром A_{ij} . Это подтверждает возможность идентификации веществ в диапазоне концентраций линейности изотерм [15].

По выбранным параметрам построили спектры и круговые диаграммы нормированных показателей A_{ij} (рис. 3). Полученные фигуры – “индивидуальный след” паров органических соединений, определяющийся их природой при детектировании на выбранном массиве сенсоров. Значения A_{ij} для паров этанола и ацетона различимы на значимом уровне, поэтому

для них построен единый спектр, определяющий присутствие в системе этих веществ. От концентрации паров летучих соединений в области линейности изотерм форма фигуры не меняется. Это новый двумерный качественный геометрический параметр.

Применили подход по идентификации изученных паров к соединениям одного класса, стоящим последовательно гомологическом ряду, на примере этанола (96 %) и пропанола-2 (99%) (рис. 4). «Визуальные следы» паров этих спиртов имеют схожую форму. Коэффициент корреляции Пирсона между ними равен 0.98. Это доказывает неразличимость паров спиртов C_2 и C_3 на выбранном массиве сенсоров, но подтверждает возможность их суммарного определения.

Для подтверждения возможности качественного и количественного анализа смесей паров в идентичных условиях изучили сорбцию массивом семи пьезосенсоров паров смесей этанол-вода с различным содержанием спирта в системе (60-

Таблица 3. Корреляционный анализ параметров A_{ij} и G_{ij} исследуемых веществ $n=3$, $P=0.95$.

Table 3. Correlation analysis of the parameters A_{ij} and G_{ij} of the studied substances $n=3$, $P=0.95$.

i/j	Ацетон		Этанол		Бензол	
	A_{ij}	G_{ij}	A_{ij}	G_{ij}	A_{ij}	G_{ij}
4/5 (1)	0.61±0.07	0.56±0.06	0.59±0.05	0.61±0.06	0.56±0.06	0.56±0.05
4/6 (2)	0.83±0.07	0.86±0.06	0.81±0.07	0.82±0.09	0.78±0.07	0.76±0.07
2/5 (3)	1.0±0.1	0.93±0.06	0.94±0.08	0.96±0.05	0.71±0.07	0.70±0.06
2/6 (4)	1.4±0.1	1.4±0.1	1.3±0.1	1.3±0.1	0.99±0.07	0.96±0.08
2/7 (5)	1.0±0.1	1.2±0.1	1.1±0.1	1.2±0.1	0.74±0.06	0.75±0.09
6/7 (6)	0.85±0.07	0.88±0.06	0.96±0.08	0.97±0.06	0.75±0.06	0.78±0.08
Коэффициент корреляции Пирсона	0.98		0.99		0.99	
Уровень связи	Высокий		Высокий		Высокий	
i/j	Этановая кислота		Метиламин		Вода	
	A_{ij}	G_{ij}	A_{ij}	G_{ij}	A_{ij}	G_{ij}
4/5 (1)	0.71±0.06	0.72±0.07	1.3±0.1	1.2±0.1	2.1±0.1	2.1±0.1
4/6 (2)	1.0±0.1	0.97±0.06	1.1±0.1	1.0±0.1	2.3±0.1	2.3±0.2
2/5 (3)	0.96±0.09	0.96±0.07	0.78±0.07	0.69±0.06	1.6±0.1	1.8±0.1
2/6 (4)	1.4±0.1	1.3±0.1	0.66±0.06	0.61±0.05	1.7±0.1	1.9±0.2
2/7 (5)	1.5±0.1	1.5±0.1	1.1±0.1	0.92±0.09	1.7±0.1	1.9±0.1
6/7 (6)	1.1±0.1	1.3±0.1	1.7±0.1	1.5±0.1	1.0±0.1	1.0±0.1
Коэффициент корреляции Пирсона	0.96		0.96		0.97	
Уровень связи	Высокий		Высокий		Высокий	

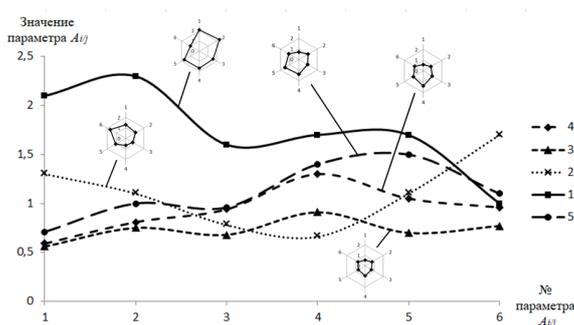


Рис. 3. Масс-спектры и «визуальные следы» паров тест-веществ для массива пьезосенсоров с модифицированными МУНТ: 1 – вода, 2 – метиламин, 3 – бензол, 4 – этанол, ацетон, 5 – этановая кислота

Fig. 3. Mass spectra and "visual fingerprints" of vapours of tested substances for the array of piezosensors with modified MWCNT

90%об), а также приобретенных в открытой торговой сети водно-спиртовых анти-

септиков с заявленным содержанием этанола или пропанола-2 70%об от производителей: №1 – «Faberlic» (этанол), №2 –

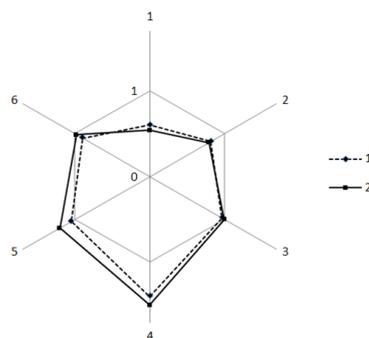


Рис. 4. Сравнение «визуальных следов» для паров этанола (1) и пропанола-2 (2).
 Figure 4. Comparison of “visual footprints” of vapours of ethanol (1) and 2-propanol (2).

Таблица 4. Коэффициенты корреляции Пирсона набора шести высоконадежных нормированных параметра A_{ij} индивидуальных веществ и их смесей $n=3$, $P=0.95$

Table 4. Pearson correlation coefficients for a set of six highly reliable normalised parameters A_{ij} of individual substances and their mixtures $n=3$, $P=0.95$

Концентрация этанола в водно-спиртовом растворе, %об	Индивидуальное вещество	
	Этанол	Вода
60	0.85	0.30
70	0.88	0.17
80	0.91	0.14
90	0.97	0.11
Антисептик №1 (этанол)	0.89	0.16
Антисептик №2 (этанол)	0.90	0.16
Антисептик №3 (этанол)	0.91	0.15
Антисептик №3 (пропанол-2)	0.90	0.15

«Hand Protect» (этанол), №3 – «Aquarprof» (этанол), №4 – «Fresh Week» (пропанол-2). По полученным сигналам сенсоров рассчитали качественные параметры сорбции газовых смесей A_{ij}^{CM} . Для установления доминирующего влияния компонентов смеси рассчитаны корреляционные коэффициенты наборов параметров A_{ij}^{CM} для смесей и индивидуальных веществ (табл. 4). Установлено, что наибольшие коэффициенты корреляции параметров для смесей соответствуют этанолу. Это значит, что в выбранном диапазоне концентраций доминирующее влияние оказывают пары этанола, поэтому возможно его достоверное количественное определение. Коэффициенты корреляции параметры A_{ij}^{CM} для паров антисептиков и индивидуальных веществ (табл. 4) лежат в диапазоне концентраций этанола в воде 70-80 %, это доказывает наличие этанола или пропанола-2 в выбранных объектах исследования.

В качестве количественной характеристики сорбции использовали площадь «визуального отпечатка» максимальных сигналов пьезосенсоров ($S_{в.о.}$, Гц²) в парах модельных смесей с концентрацией этанола 60-96%об и отобранных антисептиков (табл. 5). По полученным данным для паров модельных растворов построили градуировочный график зависимости площади «визуального отпечатка» от массовой доли этанола в воде, который описывается квадратичным уравнением $S_{в.о.}=2.41*\varphi_{спирта}^2-263.42*\varphi_{спирта}+12304$ ($R^2=0.99$). По полученной формуле рассчитали массовую долю этанола в антисептиках: $\varphi_1=72.8\%$, $\varphi_2=77.8\%$, $\varphi_3=78.9\%$, $\varphi_4=76.0\%$. Установлено, что погрешность определения объемной доли этанола данным способом не превышает 13%, что является допустимым показателем для экспрессных тест-систем, не требующих стадии предконцентрирования и пробопод-

Таблица 5. Площади «визуальных отпечатков» максимальных сигналов пьезосенсоров при сорбции паров модельных водно-этанольных смесей и отобранных антисептиков. $n=3$, $P=0.95$
 Table 5. Areas of “visual footprints” of maximum piezosensor signals during the sorption of vapours of model aqueous-ethanol mixtures and selected antiseptics. $n=3$, $P=0.95$

Объект исследования	Заявленное содержание спирта φ_3 , %	$S_{в.о.}$, Гц ²	Найденное содержание спирта φ_n , %	Погрешность определения Δ , %
60 ‰ C ₂ H ₅ OH + 40 ‰ H ₂ O	-	5179±101	-	-
70 ‰ C ₂ H ₅ OH + 30 ‰ H ₂ O	-	5721±121	-	-
80 ‰ C ₂ H ₅ OH + 20 ‰ H ₂ O	-	6721±154	-	-
90 ‰ C ₂ H ₅ OH + 10 ‰ H ₂ O	-	8298±187	-	-
96 ‰ C ₂ H ₅ OH + 4 ‰ H ₂ O	-	10132±238	-	-
Антисептик №1 (этанол)	70.0	5900±96	72.8	4.0
Антисептик №2 (этанол)	70.0	6397±122	77.8	11.1
Антисептик №3 (этанол)	70.0	6523±151	78.9	12.7
Антисептик №4 (пропанол-2)	70.0	6199±165	76.0	8.6

готовки. Определение завышенного содержания спирта в пробах №2-4 связано, на наш взгляд, с присутствием в этих образцах глицерина.

Заключение

Исследованы сорбционные свойства МУНТ серии «Таунит» при их применении в качестве неподвижных фаз газовых сенсоров в аналитических системах типа «электронный нос». Установлено, что размер МУНТ, а также наличие (отсутствие) привитых к их поверхности функциональных групп влияет на способность сорбировать тот или иной класс веществ. Доказано, что параметры A_{ij} могут рассматриваться как отношения чувствительности двух модификаторов к парам вещества, так как имеют высокую поло-

жительную корреляцию с термодинамическими отношениями коэффициентов Генри G_{ij} .

Оценена возможность качественного и количественного анализа основных компонентов смесей летучих соединений без их предварительного разделения по сигналам массива семи пьезосенсоров, модифицированных различными МУНТ. Подтверждена возможность достоверного раздельного определения воды, классов арены, карбоновые кислоты, амины, а также суммарного содержания алифатических спиртов и кетонов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2. Шуба А.А. Дисс. канд. хим. наук. Воронеж. 2013. 235 с.

Список литературы

1. Каттрал Р.В. Химические сенсоры. М. Научный мир. 2000. 144 с.



3. Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В. Пример решения идентификационных задач в методе пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений. // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 2. С. 151-161.

4. Воронова Т.С., Пудалов А.Д., Мазур В.Г. Применение пьезокварцевого микровзвешивания для контроля паров углеводородов // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. 2016. Т. 16. № 4. С. 16-18.

5. Шуба А.А., Никулина А.В., Глушенкова В.В., Швенк Е.А. Особенности определения токсикантов в природных водах повышенной солености методом пьезокварцевого микровзвешивания // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2015. № 2. С. 165-170.

6. Данилов Е.А., Гаврилов Ю.В., Бейлина Н.Ю. Получение и некоторые технологические характеристики углеродных порошков на основе углеродных нанотрубок и связующих различной природы // *Химия и химическая технология*. 2013. Т. 56. № 7. С. 126-130.

7. Боченков, В.Е., Сергеев Г.Б. Наноматериалы для сенсоров // *Успехи химии*. 2007. № 11. С. 1084-1093.

8. Кучменко Т.А., Шуба А.А., Умарханов Р.У., Черницкий А.Е. Оценка корреляции сигналов «электронного носа» для носовой слизи и конденсата выдыхаемого воздуха телят с клиническими и лабораторными показателями // *Аналитика и контроль*. 2019. Т. 23. № 4. С. 557-562.

9. Умарханов Р.У. Дисс. канд. хим. наук. Воронеж. 2013. С. 57-59.

10. Ткачев А.Г. Углеродный наноматериал «Таунит». Структура, свойства, производство и применение // *Перспективные материалы*. 2007. № 3. С. 5-9.

11. УНТ серии «Таунит». Режим доступа: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit> (дата обращения: 26.03.2022).

12. Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф. Определение серебра и палладия методами атомной спектроскопии после сорбционного концентрирования на углеродных нанотрубках // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 8. С. 5-10.

13. Воронова Т.С., Пудалов А.Д. Экспериментальные исследования широкодиапазонных пьезосорбционных датчиков влажности газов // *Вестник Ангарского государственного технического университета*. 2017. № 1. С. 119-121.

14. Карлов П. А., Кучменко Т. А. Оценка эффективности применения различных модификаций МУНТ в качестве селективных покрытий газовых сенсоров // *Химия: достижения и перспективы*. 2021. С. 372-375.

15. Кучменко Т.А., Доровская Е.С., Менжулина Д.А., Корнехо Туэрос Х.В., Санабриа Перез Э.А., Гевара Янки П.В., Уанка Вийянес Я. дэль П. Изучение сорбции и возможности идентификации легколетучих биомолекул в смеси по сигналам пьезосенсоров «электронного носа» на микросорбентах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22. № 1. С. 21-33.

References

1. Kattral R.V. Himicheskie sensory. M. Nauchnyj mir. 2000, 144 p. (In Russ.)

2. Shuba A.A. Diss. cand. chem. nauk, Voronezh, 2013, 235 p. (In Russ.)

3. Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Bel'skih N.V. Primer reshenija identifikacionnyh zadach v metode p'ezokvarceвого mikrovzveshivaniya smesey nekotoryh organicheskikh soedinenij. *Analitika i kontrol'*. 2012; 16(2): 151-161. (In Russ.)

4. Voronova T.S., Pudalov A.D., Mazur V.G. Primenenie p'ezokvarceвого mikrovzveshivaniya dlja kontrolja parov uglevodorodov. *Fundamental'nye problemy radioelektronного priborostroenija*. 2016; 16(4); 16-18. (In Russ.)



5. Shuba A.A., Nikulina A.V., Glushenkova V.V., Shvenk E.A. Osobennosti opredelenija toksikantov v prirodnyh vodah povyshennoj solenosti metodom p'ezokvarcevogo mikrovzveshivaniya. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernyh tehnologij*. 2015; 2: 165-170. (In Russ.)
6. Danilov E.A., Gavrilov Ju.V., Bejlina N.Ju. Poluchenie i nekotorye tehnologicheskie harakteristiki uglerodnyh poroshkov na osnove uglerodnyh nanotrubok i svjazujushih razlichnoj prirody. *Himija i himicheskaja tehnologija*. 2013; 56(7): 126-130. (In Russ.)
7. Bochenkov V.E., Sergeev G.B. Nanomaterialy dlja sensorov. *Uspehi himii*. 2007; 11: 1084-1093. (In Russ.)
8. Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Umarhanov R.U., Chernickij A.E. Ocenka korreljacji signalov "jelektronnogo nosa" dlja nosovoj slizi i kondensata vydyhaemogo vozduha teljat s klinicheskimi i laboratornymi pokazateljami. *Analitika i kontrol'*. 2019; 23(4); 557-562. (In Russ.)
9. Umarhanov R.U. Diss. cand. chem. nauk. Voronezh. 2013. pp. 57-59. (In Russ.)
10. Tkachev A. G. Uglerodnyj nanomaterial "Taunit". Struktura, svojstva, proizvodstvo i primenenie. *Perspektivnye materialy*. 2007; 3: 5-9. (In Russ.)
11. UNT serii "Taunit". Available at: <http://www.nanotc.ru/producrions/87-cnm-taunit> (accessed 26 March 2022).
12. Grazhulene S.S., Red'kin A.N., Telegin G.F. Opredelenie serebra i palladija metodami atomnoj spektrometrii posle sorbcionnogo koncentrirovaniya na uglerodnyh nanotrubkah, *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov*. 2015; 81(8): 5-10. (In Russ.)
13. Voronova T.S., Pudalov A.D. Jeksperimental'nye issledovanija shirokodia-pazonnyh p'ezosorbcionnyh datchikov vlazhnosti gazov. *Vestnik Angarskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. 2017; 1: 119-121. (In Russ.)
14. Karlov P. A., Kuchmenko T. A. Ocenka jeffektivnosti primenenija razlichnyh modifikacij MUNT v kachestve selektivnyh pokrytij gazovyh sensorov. *Himija: dostizhenija i perspektivy*. 2021; 372-375. (In Russ.)
15. Kuchmenko T.A., Dorovskaja E.S., Menzhulina D.A., Korneho Tujeros H.V., Sanabria Perez Je.A., Gevara Janki P.V., Uanka Vijjanas Ja. djel' P. Izuchenie sorbcii i vozmozhnosti identifikacii legkoletuchih biomolekul v smesi po signalam p'ezosensorov «jelektronnogo nosa» na mikro-sorbentah. *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(1): 21-33. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/9017>

Информация об авторах / Information about the authors

П.А. Карлов – студент факультета экологии и химической технологии ВГУИТ, Воронеж, Россия

Т.А. Кучменко – д.х.н., профессор, профессор РАН, заведующая кафедрой физической и аналитической химии ВГУИТ, Воронеж, Россия

P.A. Karlov – student of the Faculty of Ecology and Chemical Technology of VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: petrkarloff@yandex.ru

T.A. Kuchmenko – Doctor of Chemistry, Professor of the Russian Academy of Sciences, Head of the Department of Physical and Analytical Chemistry of VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: tak1907@mail.ru

Статья поступила в редакцию 31.05.2022; одобрена после рецензирования 28.07.2022; принята к публикации 10.08.2022.

The article was submitted 31.05.2022; approved after reviewing 28.07.2022; accepted for publication 10.08.2022.